

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-005198

(43)Date of publication of application : 14.01.1993

(51)Int.Cl.

C25D 3/02

C25D 5/00

(21)Application number : 03-180569

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 26.06.1991

(72)Inventor : HASHIMOTO SHINKICHI
HIRASE MAKOTO

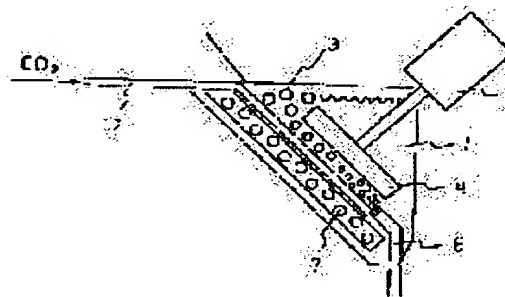
(54) ELECTRODEPOSITION METHOD FOR METAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the flatness on the surface of electrodeposited matter by executing electrodeposition while introducing bubbles contg. carbon dioxide into a chamber.

CONSTITUTION: The electrodeposition is executed while the bubbles 3 contg. the carbon dioxide are introduced from a gas introducing pipe 2 into the main chamber 1 where the electrodeposition is executed.

While the bubbles may be the bubbles consisting of the gaseous carbon dioxide alone, the bubbles consisting of a gaseous mixture composed of the carbon dioxide and an inert gas, such as nitrogen, are equally well. The amt. of the carbon dioxide to be introduced to the main chamber 1 may be about such amt. at which the base is washed is the fine bubbles. The other conditions may be the conditions to be used at the time of the electrodeposition of metals. The properties of the electrodeposited matter are easily controlled in this way.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.06.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3114253

[Date of registration] 29.09.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

*** NOTICES ***

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The electrodeposition process of the metal characterized by being electrodeposited introducing the foam which comes to contain a carbon dioxide in the electrodeposited tub.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to a metaled electrodeposition process. further -- detailed -- electrons, such as an optical disk, -- it is related with the electrodeposition process for processing the front face of La Stampa used in the case of manufacture of a member flat and smooth

[0002]

[Description of the Prior Art] In the mastering process in the case of manufacture of an optical disk (CD), a videodisk (VD), and a magneto-optic disk (MO), after carrying out laser cutting of the glass original recording which carried out the spin coat of the positive resist, negatives are developed and a conductive film is formed in this by the spatter, the vacuum deposition, or ***** after a postbake. Then, electrodeposited (electrocasting) processing of this glass master is carried out, and after piercing La Stampa which exfoliated and obtained the electrodeposited section in a predetermined size, it is manufactured using what ground the rear face.

[0003] Usually, the rear face of this La Stampa is ground until it turns into a mirror plane, and about 0.05-0.10micromRmax (Maximun roughness depth : maximum of the mountain and valley distance in measuring range) is made to it. The grade of Rmax of the stamper side in this electrodeposited process influences a next polish process greatly, as a result it is greatly related to the performance of a product. For example, a mirror plane is obtained by two polishes as they are it 10 times and 10 micrometers that Rmax of a stamper side is 20 micrometers.

[0004] It considers using a lubricating agent as one method of making Rmax of this stamper side small in the case of said electrodeposited processing. The mixed stock of saccharin, the 2-butyne -1, and 4-diol is in a thing typical as this lubricating agent. In order for effect to fall with time in the case of electrodeposition, it is necessary to supply this lubricating agent about twice frequently at one week. Furthermore, you have to remove the lost lubricating agent using adsorbents, such as activated carbon.

[0005] Furthermore, when a lubricating agent is used, the trouble of being easy to generate a pit and stress is in obtained La Stampa.

[0006] As a method of solving such a trouble, it considers carrying out making the matter containing the bases (for example, =C-SO₂-, - C3C-, >C=O, >C=C<, etc.) in connection with the smooth nature of the front face of electrodeposited elegance into the shape of gas, and compensating it in the case of electrodeposition. However, it is not the method of being not necessarily effective enough also in this method.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] this invention solves an above-mentioned problem and a special lubricating agent is not used, but while improving Rmax of the rear face of La Stampa obtained according to electrodeposition, it aims at offering the method of performing by combining control of the organization of the La Stampa cross section.

[0008]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention relates to the anode process of the metal characterized by being electrodeposited introducing the air bubbles which come to contain a

carbon dioxide in the electrodeposited tub.

[0009] Next, this invention is explained still in detail.

[0010] For example, electrodeposition carried out in the case of the La Stampa manufacture is electrodeposited in this invention, introducing the air bubbles which come to contain a carbon dioxide in ****, although the equipment which consists of a "equalizing tank" which usually adjusts composition of electrodeposited "****" and plating liquid etc. is used. Under the present circumstances, although the air bubbles which consist of carbon-dioxide independent gas are also easy to be natural, the air bubbles which consist of mixed gas with inert gas, such as a carbon dioxide and nitrogen, are sufficient as the air bubbles which come to contain the carbon dioxide introduced into ****. However, since that it is [direction / the degree of hardness of La Stampa and rear-face granularity] controllable becomes using the air bubbles which consist of mixed gas, it is effective. although this is considered for the effect which the carbon in a carbon dioxide is incorporated in nickel, and is alloyed, and the effect that the concentration polarization which is plating liquid is suppressed by inert gas to work in multiplication, such reasoning does not affect this invention at all

[0011] Although it changes also with nozzle dimensions of gas introduction, if the amount of the carbon dioxide introduced into **** has the good grade from which a base (La Stampa electrodeposition side) is washed with a fine bubble and has not much too few these amounts, it will disperse the hydrogen gas which sticks to the La Stampa front face, and cannot be driven out, but will cause a pit. Usually, they are about 0.1–1.0 l/sec of introductory gas to 200l. of baths of electrodeposition. Moreover, any of a pipe with the hole of the shape of the shape of a filter and a perforated plate, simple single tubular one, and a large number are sufficient as the nozzle dimensions of gas introduction. As for the rate of both the gas at the time of using mixed gas with inert gas, such as a carbon dioxide and nitrogen, 1:1–10:1 are desirable at flow rate. The conditions except introducing into the bath of electrodeposition the air bubbles which come to contain said carbon dioxide in this invention are good the condition in the case of electrodeposition of the usual metal. For example, bath-temperature:30–80 degree C of 600 [sulfamic-acid nickel concentration:300 –] g/l, pH:3–5 at the time of electrocasting, and plating liquid, cathode current density: Conditions, such as 5 – 25 A/dm², can be shown.

[0012]

[Effect of the Invention] this invention is effective when improving the smooth nature of an electrodeposited object front face, and it is the method of controlling the physical properties of an electrodeposited object easily, and the industrial value is high.

[0013]

[Example]

It carried out using the equipment shown in example 1 drawing 1 . Heating evaporation was carried out with the regulator with a heater, and the liquefied gas which came out of the bomb of a liquefaction high grade carbon dioxide (99.99% of purity, –50 degrees C of dew-points) was removed in the particle-like object through the 0.1 more-micrometer gas filter, and was introduced through the gas introduction pipe 2 into **** 1. This gas introduction pipe 2 used gradually the thing with the diffuser (0.5–2mmphi) which the path of a hole was able to open greatly from the gas inlet. The carbon dioxide was made to blow off from this diffuser as a gas bubble 3, making it not disturb solution resistance of a bath liquid as much as possible. The electrodeposited object was installed so that the gas bubble 3 of a carbon dioxide might move to the cathode 4 which rotates by DC motor 5 for cathode rotation along the front face.

[0014] Composition and the conditions of a bath liquid are shown below.

[0015]

nickel(NH₂SO₃) 2.4H₂O 400 g/l NiCl₂.6H₂O 4 g/l H₃BO₃ 40 g/l pH 3.8 Bath temperature 55 **

The filtering flow rate to **** 20 A part for l/ A cathode rotational frequency 80 rpm

Electrodeposited thickness 0.3 mm cathode current density 15 A/dm² Operation time 1.5 The

metal texture of La Stampa obtained by making it this appearance time is shown in drawing 2 .

This drawing shows that the column structure of an organization is fine. Moreover, it turns out that the cone-like crystal growth was not accepted but the stamper side takes on gloss brightly.

[0016] The metal texture of La Stampa electrodeposited and obtained, without performing

example of comparison 1 carbon-dioxide bubbling is shown in drawing 3 . The granularity of this stamper side is 10-15micromRmax, and it turns out that particle bites in an organization by the growth process of nickel, and the crystal growth is carried out to the shape of a cone by making the particle into seed crystal.

[0017] The amount of supply of example 2 carbon dioxide was changed, and also it carried out like the example 1. The result was shown in drawing 4 . When the flow rate of a carbon dioxide was 1 kgf/cm², the carbon-dioxide flow rate was a part for 10l./ . Since solution resistance will be confused if a choke-damp pressure is too high, a bird clapper understands the smooth nature of a stamper side bad.

[0018] Instead of the example 3 super-high grade carbon dioxide, the mixed gas (1:1) of carbon-dioxide + nitrogen was used, and the same examination was performed. The result was shown in drawing 5 . When nitrogen mixed, the granularity of a stamper side tends to become coarse gradually, systematically, the diameter of a column of nickel is large and the bird clapper understood it.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the outline of the electrodeposited equipment used in the example.

[Drawing 2] It is drawing showing the metal texture of La Stampa obtained in the example 1.

[Drawing 3] It is drawing showing the metal texture of La Stampa obtained in the example 1 of comparison.

[Drawing 4] In an example 2, it is drawing showing the relation between the amount of supply (pressure) of a carbon dioxide, and the smooth nature of a stamper side.

[Drawing 5] In an example 3, it is drawing showing the relation between the mole ratio of the choke damp and nitrogen gas, and stamper side smooth nature.

[Description of Notations]

1: ****

2: Gas introduction pipe

3: Gas bubble

4: Cathode

5: The DC motor for cathode rotation

6: Plating liquid regurgitation nozzle

7: Sulfur content nickel pellet electrode

[Translation done.]

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-5198

(43)公開日 平成5年(1993)1月14日

(51)Int.Cl.⁵

C 2 5 D 3/02
5/00

識別記号

庁内整理番号

8414-4K
6919-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号

特願平3-180569

(22)出願日

平成3年(1991)6月26日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 橋本 真吉

神奈川県相模原市相模大野7-37-17

(72)発明者 平瀬 信

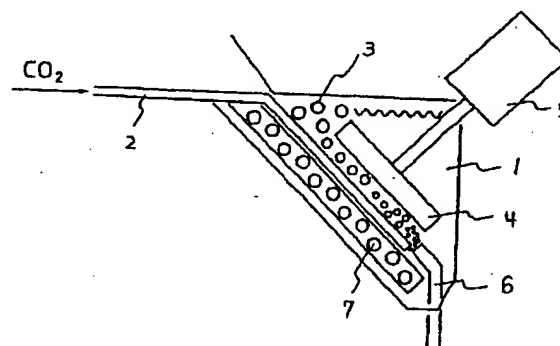
神奈川県秦野市新町10-57

(54)【発明の名称】 金属の電着法

(57)【要約】

【構成】電着を実施する本槽中に、二酸化炭素を含む気泡を導入しながら電着を行う方法。

【効果】この方法は、電着物表面の平滑性を改善する上で有効であり、又、電着物の物性を容易に制御することができる方法である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】電着を実施する槽中に二酸化炭素を含んでなる気泡を導入しながら電着を行うことを特徴とする金属の電着法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、金属の電着法に関する。さらに詳しくは、光ディスクなどの電子部材の製造の際に用いるスタンプの表面を平滑に加工するための電着法に関する。

【0002】

【従来の技術】光ディスク(CD)、ビデオディスク(VD)、光磁気ディスク(MO)の製造の際のマスタリング工程においては、ボジ型レジストをスピンコートしたガラス原盤をレーザーカッティングした後、現像し、ポストベークの後、これにスパッタ法、蒸着法、あるいは銀鏡反などにより導電性の膜を形成する。その後、このガラスマスターを電着(電鍍)処理し、電着部を剥離して得たスタンプを所定の大きさに打ち抜いた後、その裏面を研磨したものをを用いて製造されている。

【0003】通常、このスタンプの裏面は鏡面となるまで研磨され、ほぼ0.05~0.10 μm Rmax(Maximum roughness depth:測定範囲における山・谷間距離の最大値)に仕上げられる。この電着工程におけるスタンプ裏面のRmaxの程度が後の研磨工程に大きく影響し、ひいては製品の性能に大きく関係する。例えばスタンプ裏面のRmaxが20 μm であると10回、10 μm であると2回の研磨で鏡面が得られる。

【0004】このスタンプ裏面のRmaxを小さくする一つの方法として、前記した電着処理の際に平滑剤を使用することが考えられている。この平滑剤としては代表的なものにサッカリンと2-ブチン-1,4-ジオールの混合系がある。この平滑剤は電着の際、経時的に効能が低下するため、頻繁に、例えば1週間に2回程度補給する必要がある。更に、効力のなくなった平滑剤は例えば活性炭などの吸着剤を用いて除去しなければならない。

【0005】更に、平滑剤を使うと、得られたスタンプにピット、応力が発生し易いなどの問題点がある。

【0006】このような問題点を解決する方法として、電着の際、電着品の表面の平滑性に関わる基(例えば、 $=\text{C}-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $>\text{C}=\text{O}$ 、 $>\text{C}=\text{C}<$ 等)を含む物質をガス状にして捕いながら行うことが考えられている。しかし、この方法においても必ずしも充分効果のある方法ではない。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上述の問題を解決し、特別な平滑剤は使用せず、電着により得られるスタンプの裏面のRmaxを改善するとともに、スタ

バ断面の組織の制御も併せて行なう方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、電着を実施する槽中に二酸化炭素を含んでなる気泡を導入しながら電着を行うことを特徴とする金属の電着方法に関するものである。

【0009】次に本発明を更に詳細に説明する。

【0010】例えば、スタンプ製造の際に実施する電着は、通常、電着を実施する「本槽」、めっき液の組成等を調節する「調整槽」からなる装置が用いられるが、本発明においては、本槽に二酸化炭素を含んでなる気泡を導入しながら電着を行うものである。この際、本槽に導入する二酸化炭素を含んでなる気泡とは、二酸化炭素単独ガスからなる気泡でも勿論よいが、二酸化炭素と窒素等の不活性ガスとの混合ガスからなる気泡でもよい。しかしながら、混合ガスからなる気泡を用いる方が、スタンプの硬度並びに裏面粗さの制御が可能となるため効果的である。これは、二酸化炭素中の炭素がニッケル中に取り込まれて合金化する効果と、不活性ガスによってめっき液の濃度分極が抑制される効果とが相乗的に働くためと考えられるが、このような推論は、なんら本発明に影響を与えるものでない。

【0011】本槽に導入する二酸化炭素の量は、ガス導入のノズル形状によっても異なるが、素地(スタンプ電着面)を細かい泡で洗う程度が良く、この量あまり少なすぎるとスタンプ表面に吸着する水素ガスを飛散させ追出すことができず、ピットの原因になる。通常は、電着の浴2001に対して導入ガス0.1~1.01/sec程度である。又、ガス導入のノズル形状は、フィルター状、皿状、単純な単管状、多数の穴を持つ管のいずれでも良い。二酸化炭素と窒素等の不活性ガスとの混合ガスを用いる際の両ガスの割合は流量比で1:1~10:1が好ましい。本発明では、前記した二酸化炭素を含んでなる気泡を電着の浴に導入すること以外の条件は、通常の金属の電着の際の条件で良い。例えば、スルファミン酸ニッケル濃度:300~600g/l、電鍍時のpH:3~5、めっき液の浴温:30~80℃、陰極電流密度:5~25A/dm²というような条件を提示することができる。

【0012】

【発明の効果】本発明は、電着物表面の平滑性を改善する上で有効であり、又、電着物の物性を容易に制御することができる方法であり、その工業的価値は高い。

【0013】

【実施例】

実施例1

図1に示した装置を用いて実施した。液化高純度二酸化炭素(純度99.99%、露点-50℃)のボンベから出た液化ガスは、ヒーター付きレギュレーターで加熱気

3

化され、更に0.1 μ mのガスフィルターを通してパーティクル状物を除去され、本槽1中へガス導入管2を経て導入された。このガス導入管2はガス入口から次第に穴の径が大きく開けられた吹き出し口(0.5~2mm ϕ)を持つものを用いた。この吹き出し口から、浴液の溶液抵抗を極力乱さないようにしながら二酸化炭素をガ*

| | | |
|--|-----|-------------------|
| Ni(NH ₂ SO ₃) ₂ ·4H ₂ O | 400 | g/l |
| NiCl ₂ ·6H ₂ O | 4 | g/l |
| H ₃ BO ₃ | 40 | g/l |
| pH | 3.8 | |
| 浴温 | 55 | °C |
| 本槽へのフィルタリング流量 | 20 | l/分 |
| カソード回転数 | 80 | rpm |
| 電着厚み | 0.3 | mm |
| 陰極電流密度 | 15 | A/dm ² |
| 実施時間 | 1.5 | 時間 |

この様にして得られたスタンプの金属組織を図2に示す。この図から、組織のカラム構造が細かくなっていることがわかる。又、円錐状の結晶成長は認められず、スタンプ裏面が明るく光沢を帯びていることがわかった。

【0016】比較例1

二酸化炭素バブリングを行わずに電着を実施して得られたスタンプの金属組織を図3に示す。このスタンプ裏面の粗さは10~15 μ mRmaxであり、ニッケルの成長過程でパーティクルが組織にかみ、そのパーティクルを種結晶として円錐状に結晶成長していることがわかる。

【0017】実施例2

二酸化炭素の供給量を変化させた他は、実施例1と同様に行った。結果を図4に示した。二酸化炭素の流量が1kgf/cm²のとき二酸化炭素流量は10l/分であった。二酸化炭素ガス圧力が高すぎると溶液抵抗が乱れてくるため、スタンプ裏面の平滑性は悪くなることがわかる。

【0018】実施例3

超高純度二酸化炭素の代わりに、二酸化炭素+窒素の混合ガス(1:1)を用いて同様の試験を行った。結果を図5に示した。窒素が混入するとスタンプ裏面の粗さは※

4

*ス泡3として噴出させた。被電着物は、カソード回転用DCモーター5によって回転するカソード4に、二酸化炭素のガス泡3がその表面に沿って移動するように設置した。

【0014】浴液の組成と条件を次に示す。

【0015】

※次第に粗くなる傾向があり組織的にはニッケルのカラム径が大きくなることがわかった。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例で用いた電着装置の概略を示す図である。

【図2】実施例1で得られたスタンプの金属組織を示す図である。

【図3】比較例1で得られたスタンプの金属組織を示す図である。

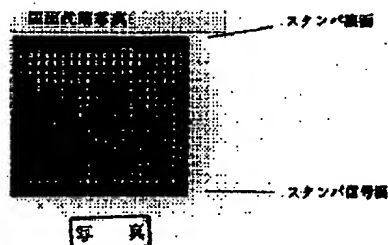
【図4】実施例2において、二酸化炭素の供給量(圧力)とスタンプ裏面の平滑性との関係を示す図である。

【図5】実施例3において、二酸化炭素ガスと窒素ガスのモル比とスタンプ裏面平滑性との関係を示す図である。

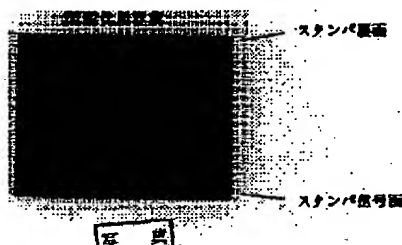
【符号の説明】

- 1: 本槽
- 2: ガス導入管
- 3: ガス泡
- 4: カソード
- 5: カソード回転用DCモーター
- 6: めっき液吐出ノズル
- 7: イオウ含有ニッケルベレット電極

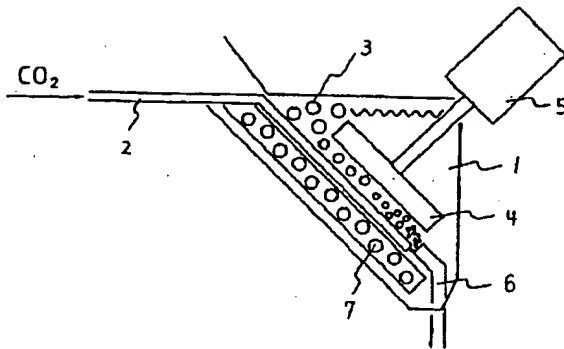
【図2】



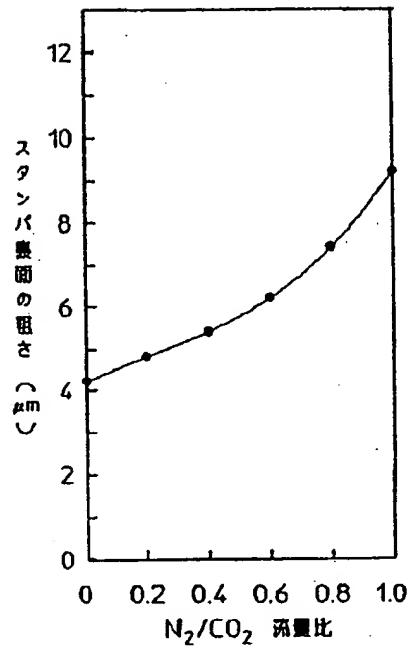
【図3】



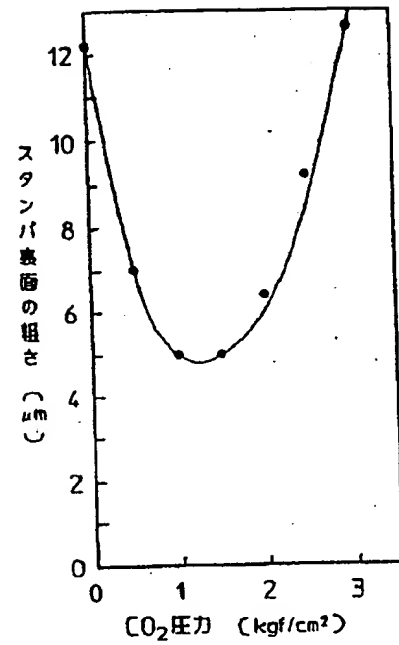
【図1】



【図5】



【図4】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第3部門第4区分
【発行日】平成11年(1999)7月27日

【公開番号】特開平5-5198
【公開日】平成5年(1993)1月14日
【年通号数】公開特許公報5-52
【出願番号】特願平3-180569
【国際特許分類第6版】

C25D 3/02

5/00

【FI】

C25D 3/02

5/00

【手続補正書】

【提出日】平成10年6月17日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0002

【補正方法】変更

【補正内容】

【0002】

【従来の技術】光ディスク(CD)、ビデオディスク(VD)、光磁気ディスク(MO)の製造の際のマスターリング工程においては、ポジ型レジストをスピニングしたガラス原盤をレーザーカッティングした後、現像し、ポストベークの後、これにスパッタ法、蒸着法、あるいは銀鏡反応などにより導電性の膜を形成する。その後、このガラスマスターを電着(電鍍)処理し、電着部を剥離して得たスタンプを所定の大きさに打ち抜いた後、その裏面を研磨したものをを用いている。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0018

【補正方法】変更

【補正内容】

【0018】実施例3

超高純度二酸化炭素の代わりに、二酸化炭素+窒素の混合ガス(流量比1:1)を用いて同様の試験を行った。結果を図5に示した。窒素が混入するとスタンプ裏面の粗さは次第に粗くなる傾向があり組織的にはニッケルのカラム径が大きくなることがわかった。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】図5

【補正方法】変更

【補正内容】

【図5】実施例3において、二酸化炭素ガスと窒素ガスの流量比とスタンプ裏面平滑性との関係を示す図である。